

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-501674

(P2002-501674A)

(43) 公表日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	D
C 0 1 B 33/158		C 0 1 B 33/158	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

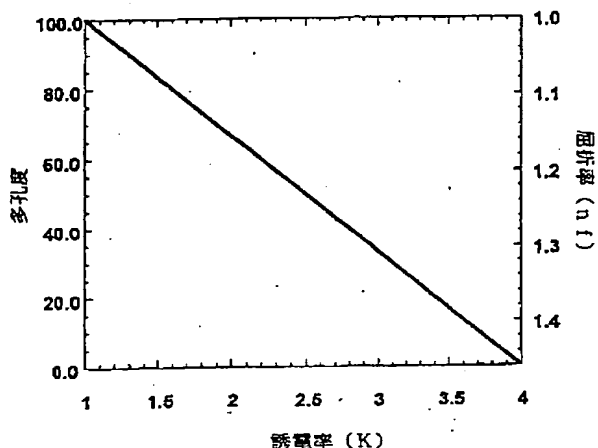
(21) 出願番号	特願平10-543963	(71) 出願人	アライドシグナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07962 -2245, モーリスタウン, コロンビア・ロ ード 101, ビー・オー・ボックス 2245
(86) (22) 出願日	平成10年4月3日 (1998.4.3)	(72) 発明者	ウォーレス, ステイブン アメリカ合衆国ニューメキシコ州87109, アルバカーキ, ノース・イースト, イェー ガー・ドライブ 8426
(85) 翻訳文提出日	平成11年10月18日 (1999.10.18)	(72) 発明者	スミス, ダグラス・エム アメリカ合衆国ニューメキシコ州87106, アルバカーキ, ノース・イースト, マーケ ット・プレイス 1412
(86) 国際出願番号	PCT/US 98/06491	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)
(87) 国際公開番号	WO 98/46526		
(87) 国際公開日	平成10年10月22日 (1998.10.22)		
(31) 優先権主張番号	60/044,080		
(32) 優先日	平成9年4月17日 (1997.4.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高pHでナノポーラス誘電体フィルムを製造するための方法

(57) 【要約】

本発明はナノポーラス誘電体フィルム及びそれらの製造方法に関する。このようなフィルムは集積回路の製造において有用である。アルコキシシランの前駆体、並びに低及び高揮発性溶媒を約2~5のpHで混合し、低揮発性塩基で約8以上のpHに上昇させて、半導体基板上に堆積させる。大気中水分に晒した後、ナノポーラス誘電体フィルムが基板上に生成する。



【特許請求の範囲】

1. 基板上にナノポーラス誘電体コーティングを形成するための方法であって、

(a) 少なくとも1種類のアルコキシシランを、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、及び任意成分である水と配合して、約2～約5のpHを有する混合物を形成し、そして該アルコキシシランの部分加水分解と部分縮合を起こさせる工程；

(b) 工程(a)の結果物に十分な量の塩基を添加して、該混合物のpHを約8以上に上昇させる工程；

(c) 工程(b)から得られるpHが上昇した混合物を、該比較的高い揮発性の溶媒組成物の少なくとも一部を蒸発させながら、基板上に堆積させる工程；

(d) 工程(c)の結果物を水蒸気に晒す工程；及び

(e) 該比較的低い揮発性の溶媒組成物を蒸発させる工程を含んでなる方法。

2. 工程(a)が混合物に水を配合することを含む請求項1の方法。

3. 工程(a)が触媒量の酸を混合物に配合することをさらに含む請求項1の方法。

4. アルコキシシランがテトラエトキシシランを含む請求項1の方法。

5. アルコキシシランがテトラメトキシシランを含む請求項1の方法。

6. 比較的高い揮発性の溶媒組成物が約120℃以下の沸点を有する請求項1の方法。

7. 比較的低い揮発性の溶媒組成物が約175℃以上の沸点を有する請求項1の方法。

8. 比較的高い揮発性の溶媒組成物がメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール及びそれらの混合液からなる群より選択される1種類以上の成分を含む、請求項1の方法。

9. 比較的低い揮発性の溶媒組成物がアルコール又はポリオールを含む請求項1の方法。

10. 塩基が少なくとも1種類のアミンを含む請求項1の方法。

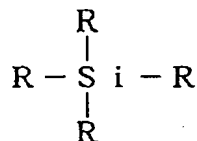
11. 塩基が、約100℃以上の沸点を有する一級、二級及び三級アルキルアミン、アリールアミン、アルコールアミン及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1の方法。

12. 塩基が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、テトラエチレンペントアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール；2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1の方法。

13. 工程(a)が、水を約0～約2の水のシランに対するモル比で用いて行われる請求項1の方法。

14. 塩基が約0未満～約9のpK_aを有する請求項1の方法。

15. アルコキシシランが下記式を有する請求項1の方法。



(ここで、少なくとも2つのR基は独立にC₁～C₄アルコキシ基であり、残りは、存在するのであれば、水素、アルキル、フェニル、ハロゲン、置換フェニルからなる群より独立に選択される)

16. 各々のRがメトキシ、エトキシ又はプロポキシである請求項15の方法。

17. 生じるナノポーラスが約1.1～約3.5の誘電率を有する請求項1の方法。

18. 生じるナノポーラスが約1nm～約100nmの気孔サイズを有する請求項1の方法。

19. 基板が、金属、酸化物、窒化物及び／又はオキシ窒化物材料を含む隆起した線のパターンをその表面上に含む、請求項1の方法。

20. 基板が半導体材料を含む請求項1の方法。

21. 基板がシリコン又はガリウムヒ素を含む請求項1の方法。

22. 請求項1の方法によって製造されるナノポーラス誘電体コーテッド基板

23. 半導体装置であって、

(a) 少なくとも1種類のアルコキシシランを、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、及び任意成分である水と配合して、約2～約5のpHを有する混合物を形成し、そして該アルコキシシランの部分加水分解と部分縮合を起こさせる工程；

(b) 工程(a)の結果物に十分な量の塩基を添加して、該混合物のpHを約8以上に上昇させる工程；

(c) 工程(b)から得られるpHが上昇した混合物を、該比較的高い揮発性の溶媒組成物の少なくとも一部を蒸発させながら、基板上に堆積させる工程；

(d) 工程(c)の結果物を水蒸気に晒す工程；及び

(e) 該比較的低い揮発性の溶媒組成物を蒸発させる工程
を含んでなる方法によって製造される半導体装置。

24. 基板がシリコン又はガリウムヒ素を含む、請求項23の方法によって製造される半導体装置。

【発明の詳細な説明】

高 pH でナノポーラス誘電体フィルムを製造するための方法

関連出願への相互参照

本願は 1997 年 4 月 17 日出願の仮出願第 60 / 044, 080 号の利益を請求し、この仮出願は参照することによりここに組み込まれる。

発明の背景

発明の分野

本発明はナノポーラス誘電体フィルム及びそれらの製造方法に関する。このようなフィルムは集積回路の製造において有用である。

従来技術の説明

集積回路の製造において、フィーチャー (feature) サイズが $0.25\ \mu\text{m}$ 以下に近づくにつれて相互連絡 RC 遅延 (interconnect RC delay)、電力消費及びクロストークの問題がより重要になっている。低誘電率 (K) 材料をレベル間誘電体 (interlevel dielectric) 及び金属間誘電体 (intermetal dielectric) 用途に用いることでこれらの問題を部分的に軽減することができるが、現在用いられている高密度シリカ (dense silica) よりも有意に低い誘電率を有する材料候補の各々には不都合がある。大部分の低誘電率材料の開発では、スピン・オン・ガラス (spin-on-glasses) 及び K が > 3 である SiO_2 のフッ素化プラズマ化学蒸着が用いられる。幾つかの有機及び無機ポリマーは約 $2.2 \sim 3.5$ の範囲の誘電率を有するが、これらは低い熱安定性、低いガラス転移温度含む乏しい機械的特性、サンプルのガス発生、及び長期間の信頼性の疑問という問題を有する。

約 $1 \sim 3$ の範囲の誘電率を有し得るナノポーラス (nanoporous) シリカを用いる別のアプローチが存在している。ポーラスシリカは、それがスパン・オン・ガラス (spun-on glass) (SOG) 及び CVD SiO_2 に用いられるのと類似の前駆体、例えば、テトラエトキシシラン (TEOS) を用いるため、及び気孔サ

イズ及びサイズ分布を注意深く制御できるので魅力的なものである。低誘電率に加えて、ナノポーラスシリカはマイクロエレクトロニクスに他の利点をもたらす、これには、 900°C までの熱安定性、小さな気孔サイズ ($<<$ マイクロエレ

トロニクスフィーチャー)、材料、すなわち、半導体産業において広く用いられるシリカ及び前駆体の使用、広範囲にわたって誘電率を調整する能力、及び通常のスパン・オン・ガラス処理に用いられるものと同様の器具を用いる堆積が含まれる。

高い多孔度は対応する高密度材料よりも低い誘電率につながり、高密度材料と比較してさらなる組成及び処理を導入することができる。材料の問題点には、全ての気孔を回路のフィーチャーサイズよりも有意に小さくする必要性、強度が多孔度に伴って減少すること、及び誘電率及び環境的安定性に関する表面化学の役割が含まれる。密度(すなわち、逆に言うと多孔度)は、誘電体にとって重要な特性を制御する、鍵となるナノポーラスシリカのパラメータである。ナノポーラスシリカの特性は、多孔度 100% のエア・ギャップという極端なものから多孔度 0% の高密度シリカまでの連続的なスペクトルにわたって変化させることができる。密度が増加するに従い、誘電率及び機械的特性は増加するが、気孔サイズは減少する。これは、半導体用途に最適の密度範囲が $K \sim 1$ を伴う非常に低い密度ではなく、より高い強度及びより小さい気孔サイズをもたらすより高い密度であることを示唆する。

ナノポーラスシリカフィルムは、溶媒及びシリカ前駆体の混合物を用い、それをスピニング、ディップコーティング等の通常の方法によりシリコンウェハー上に堆積させることにより製造することができる。堆積後に前駆体が重合し、生じた層は乾燥の間に収縮することがないような十分に強いものである。フィルムの厚み及び密度/誘電率は、揮発性が大きく異なる 2 種類の溶媒の混合液を用いることにより独立に制御することができる。より揮発性の溶媒が前駆体の堆積の過程及びその直後に蒸発する。シリカ前駆体、典型的には TEOS の部分加水分解縮合物を化学的及び/又は熱的手段によりゲル層が形成されるまで重合させる。その後、温度を上昇させることにより溶媒を除去する。ゲル化の後に収縮が生じないと仮定すると、最終フィルムの密度/誘電率は低揮発性溶媒のシリ

カに対する容積比により決定される。EP 特許出願 EP 0 777 669 A2 (これは参照することによりここに組み込まれる) には、フィルムの厚み全体を通

して密度が均一であるナノポーラスシリカフィルムの製造方法が示されている。

ナノポーラス誘電体の好ましい製造方法は、ゾルーゲル技術を用い、それにより液体中の固体粒子のコロイド状態濁液であるゾルをそれら固体粒子の成長及び相互連結によりゲルに変換することによるものである。理論の1つは、ゾル中での連続した反応により、ゾル中の1つ以上の分子が最終的に大きな寸法に到達し、実質的にゾル全体に及ぶ固体網状構造を形成するというものである。ゲル化点と呼ばれるこの時点で、その物質はゲルと呼ばれる。この定義により、ゲルは連続する液相を包み込んだ連続固体骨格を含有する物質である。この骨格が多孔性である場合、ここで用いられる”ゲル”という用語は、気孔性流体を包み込んだ開放気孔固体構造体を意味する。

ナノポーラスシリカについては、出発物質はアルコキシシランのようなシランである。それらの高い揮発性及び低い粘性のため、これら前駆体は、まず少量の水及び任意成分である酸触媒で還流条件下で加水分解される。室温以下で、これら溶液は、それらの貯蔵期間が6ヶ月を超えるような十分な安定性を有する。この溶液からゲルを形成するためには、さらなる触媒及び反応体（水）を添加する。加水分解及び縮合の速度はpHに強く依存する。加水分解については、この速度はpH～2で非常に速く、pH～7で最小まで指数関数的に低下する。より高いpHでは、加水分解の速度は指数関数的に増加する。縮合については、この速度はpH～2で最も遅く、pH＝8～9で最大まで増加する。

2種類の液体を一緒に混合することにより堆積の直前に、又は蒸気暴露による堆積後に、触媒／水を添加することが可能である。しかしながら、堆積前に触媒を添加する場合、ポリマーが成長するに従って溶液の粘性が変化すること、及び触媒／水は各々のウェハーについて少量の前駆体に添加されなければならないという事実から堆積の問題が生じる。気相を介する触媒及び水の添加ではそれらの問題が排除されるが、アンモニアのような揮発性塩基の取り扱いに関連する安全性及び装置の問題が関与する。

発明の要旨

本発明は、基板上にナノポーラス誘電体コーティングを形成するための方法で

あって、

(a) 少なくとも1種類のアルコキシシランを、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、及び任意成分である水と配合して、約2～約5のpHを有する混合物を形成し、そして該アルコキシシランの部分加水分解と部分縮合を起こさせる工程；

(b) 工程(a)の結果物に十分な量の塩基を添加して、該混合物のpHを約8以上に上昇させる工程；

(c) 工程(b)から得られるpHが上昇した混合物を、該比較的高い揮発性の溶媒組成物の少なくとも一部を蒸発させながら、基板上に堆積させる工程；

(d) 工程(c)の結果物を水蒸気に晒す工程；及び

(e) 該比較的低い揮発性の溶媒組成物を蒸発させる工程
を含んでなる方法を提供する。

また、本発明は、

(a) 少なくとも1種類のアルコキシシランを、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、及び任意成分である水と配合して、約2～約5のpHを有する混合物を形成し、そして該アルコキシシランの部分加水分解と部分縮合を起こさせる工程；

(b) 工程(a)の結果物に十分な量の塩基を添加して、該混合物のpHを約8以上に上昇させる工程；

(c) 工程(b)から得られるpHが上昇した混合物を、該比較的高い揮発性の溶媒組成物の少なくとも一部を蒸発させながら、基板上に堆積させる工程；

(d) 工程(c)の結果物を水蒸気に晒す工程；及び

(e) 該比較的低い揮発性の溶媒組成物を蒸発させる工程
を含んでなる方法によって製造される半導体装置も提供する。

今回、堆積したフィルムを水分、例えば、大気中の水分に晒す堆積後工程によって、低誘電率ナノポーラスシリカフィルムを製造することができることが分かった。この手順においては、十分な量の水を系に導入したら、ゲル化及びエイジ

ング反応を触媒するため、塩基がゾルに混合される。この塩基は、塩基の揮発性

を低下させながら塩基性を維持するため、アミンの形態であり得る。

本発明は、堆積の直前に、又は堆積後に気相において触媒を添加する問題を回避するが、良好な貯蔵期間は依然として保持する。本発明は、他のゾルーゲルプロセスとは異なる特定の順序で反応を行う。本発明によると、まず、化学量論量以下の水及び約 2 ～ 5 の pH（迅速な加水分解及びゆっくりとした縮合の条件）を維持するのに十分な酸を添加することによりシランが加水分解される。次に、溶液の pH を縮合速度が速くなる領域（ $\text{pH} > 8$ ）まで上昇させる。かなりの縮合は起こるが、水が不十分であるため溶液はゲル化しない。この溶液は堆積するまで安定である。堆積の間及びその直後に、そのフィルムが大気中の水分を迅速に吸収し、これが堆積した溶液がゲル化するのを可能にする。このプロセスは、高い揮発性の溶媒を迅速に蒸発させる結果として生じるフィルム前駆体を冷却することにより補助される。次いで、このゲル化フィルムを一連の加熱工程によって処理して残留する溶媒を除去し、低密度ナノポーラスシリカフィルムを生成させる。このプロセスは、金属上絶縁体アプローチ（insulator on metal approach）が用いられる場合にはパターン化されたウェハーにも、ダマンセン・プロセス（Damanscene process）用の平坦なウェハーにも用いることができる。

単に堆積したフィルムを大気中の水分のような水分に晒すことによって、低密度で低誘電率のナノポーラスシリカを製造することが望ましい。

図面の簡単な説明

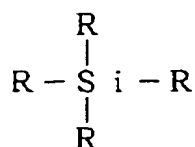
図 1 は、フィルムの多孔度、誘電率及び屈折率の間の関係を表すグラフである。

好ましい態様の詳細な説明

本発明は、少なくとも 1 種類のアルコキシシランと、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、任意成分である水、及び任意成分である触媒量の酸との反応生成物を、その反応性成分が約 2 ～ 約 5 の範囲の pH を有するように形成する。水は、好ましくは、アルコキシシランを部分的に加水分解するための媒体をもたらすように含まれる。その後、アミンのような低揮発性塩基を添加して pH を約 8 以上に上昇させる。この反応生成物を基板上に塗布す

る。高揮発性溶媒はこの反応生成物の堆積の間及びその直後に蒸発し、反応生成物は、それがゲル層を形成するまでさらに加水分解及び縮合する。次いで、温度を上昇させることにより第2の溶媒を除去する。

本発明にとって有用なアルコキシシランには、式：



(式中、少なくとも2つのR基は独立にC₁~C₄アルコキシ基であり、そして残りが存在するのであれば、それらは、水素、アルキル、フェニル、ハロゲン、置換フェニルからなる群より独立に選択される。)を有するものが含まれる。本発明の目的上、アルコキシという用語には、室温に近い温度で加水分解により容易にケイ素から開裂させることができる他の有機基が含まれる。R基は、エチレングリコキシ又はプロピレングリコキシ等であり得るが、好ましくは、4つのR基全てが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ又はブトキシである。最も好ましいアルコキシシランには、テトラエトキシシラン(TEOS)及びテトラメトキシシランが含まれるが、他を排除するものではない。

比較的高い揮発性の溶媒組成物は、比較的低い揮発性の溶媒組成物を下回る温度、好ましくは大きく下回る温度で蒸発するものである。この比較的高い揮発性の溶媒組成物は、好ましくは約120℃以下、好ましくは約100℃以下の沸点を有する。適切な高揮発性溶媒組成物には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール及びそれらの混合物が含まれるが、他を排除するものではない。他の成分と適合し得る他の比較的高い揮発性の溶媒組成物は、当業者が容易に決定することができる。

比較的低い揮発性の溶媒組成物は、比較的高い揮発性の溶媒組成物を上回る温度、好ましくは大きく上回る温度で蒸発するものである。この比較的低い揮発性の溶媒組成物は、好ましくは約175℃以上、好ましくは約200℃以上の沸点を有する。適切な低揮発性溶媒組成物には、エチレングリコール、1,4-ブチ

レングリコールのようなグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、2-メチル-プロパントリオール、2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、グリセロール及びそれらの混合物を含むアルコール及びポリオールが含まれるが、他を排除するものではない。他の成分と適合し得る他の比較的低い揮発性の溶媒組成物は、当業者が容易に決定することができる。

任意成分である酸は、アルコキシシランと比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物及び水との反応を触媒するのに役立つ。適切な酸は硝酸、及び揮発性の、すなわち、そのプロセスの操作条件下で生じる反応生成物から蒸発し、かつその反応生成物に不純物を導入することのない適合性有機酸である。

アルコキシシラン成分は、好ましくは、混合物全体の約3重量%～約50重量%の量存在する。より好ましい範囲は、約5%～約45%であり、最も好ましくは約10%～約40%である。

高揮発性溶媒組成物成分は、好ましくは、混合物全体の約20重量%～約90重量%の量存在する。より好ましい範囲は、約30%～約70%であり、最も好ましくは約40%～約60%である。

低揮発性溶媒組成物成分は、好ましくは、混合物全体の約1～約40重量%の量存在する。より好ましい範囲は、約3%～約30%であり、最も好ましくは約5%～約20%である。

水のシランに対するモル比は、好ましくは、約0～約2である。より好ましい範囲は、約0.1～約1.5であり、最も好ましくは約0.5～約1.2である。

酸は触媒量存在し、これは当業者が容易に決定することができる。好ましくは、酸のシランに対するモル比は約0～約0.2であり、より好ましくは約0.001～約0.05であり、最も好ましくは約0.005～約0.02である。

好ましい態様においては、アルコキシシラン、低及び高揮発性溶媒、並びに任意成分である水及び酸を還流下で混合した後、冷却する。その後、pHを約8以

上、好ましくは約 8 ～ 約 12 に上昇させるのに十分な量の塩基を添加する。これは、数ヶ月間にわたって保存したときに不安定となる点を越えて前駆体の水分含量を増加させることなしに達成するべきである。pH の調整に用いられる塩基は、続く水蒸気処理の間フィルム内に留まるために揮発性が低いものであるべきであり；高揮発性及び低揮発性溶媒と混和し得るものであるべきであり；迅速な反応／ウェハー処理量を達成するために高い pK_a を有するべきであり；典型的な半導体加工温度で除去可能であって、その後にフィルム及び半導体特性に対して有害な残留不純物を残すことがないものであるべきであり；そして前駆体に十分な安定性をもたらすべきである。適切な塩基には、約 100℃ 以上、好ましくは約 125℃ 以上、より好ましくは約 150℃ 以上の沸点を有する、一級、二級及び三級アルキルアミン、アリールアミン、アルコールアミン及びそれらの混合物のようなアミンが含まれるが、他を排除するものではない。好ましいアミンは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、テトラエチレンペンタミン、2-（2-アミノエトキシ）エタノール；2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール及びそれらの混合物である。水中でプロトンを受けるアミンの能力は、塩基度定数（basicity constant）K_b、及び pK_b = -log K_b で測定される。好ましい態様において、塩基の pK_b は約 0 未満～約 9 の範囲をとり得る。より好ましい範囲は約 2 ～ 約 6 であり、最も好ましくは約 4 ～ 約 5 である。塩基は、シラン前駆体の初期加水分解及び縮合の間に前駆体に添加しても、それに続く工程で添加してもよい。

次に、高 pH 反応の生成物を基板上にコーティングし、その表面上に誘電体フィルムを形成する。典型的な基板は、集積回路又は他のマイクロエレクトロニクス装置に加工するのに適するものである。本発明に適する基板には、半導体材料、例えば、ガリウムヒ素（GaAs）、シリコン及びシリコンを含む組成物、例えば、結晶シリコン、ポリシリコン、非晶質シリコン、エピタキシャルシリコン、及び二酸化ケイ素（SiO₂）並びにそれらの混合物が含まれるが、他を排除するものではない。場合によっては、基板の表面上に隆起した線、例えば、公知の平版印刷技術によって形成される金属、酸化物、窒化物又はオキシ窒化物の線のパターンが存在してもよい。そのようなものは、典型的には、互いに約 20 マ

イ

クロメータ以下、好ましくは1マイクロメートル以下、より好ましくは約0.05～約1マイクロメートルの距離で近接してはいるが分離している。適切な材料には、シリカ、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタル、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、タンタル、タングステン及びオキシ窒化窒素が含まれる。

次に、より揮発性の高い層を部分的に蒸発させる。このより揮発性の溶媒を数秒又は数分間にわたって蒸発させる。この時点で、フィルムはシリカ前駆体及び揮発性の低い溶媒の粘性液である。この工程を促進するため、場合によっては、温度を僅かに上昇させることができる。このような温度は約20℃～約80℃の範囲、好ましくは約20℃～約50℃の範囲、さらには約20℃～約35℃の範囲をとりうる。

次に、このコーティングを水蒸気に晒す。本発明によると、ナノポーラスシリカ前駆体は高pH(>8)ではあるが化学量論よりも大幅に少ない水分含量で調製される。したがって、前駆体を大気中の水分に晒すと直ちに重合及びゲル化が開始される。原理的には、前駆体と接触する空気の水分含量が多いほど高品質の低密度フィルムを達成するのに必要な所用反応時間が短くなる。この重合／ゲル化反応は幾つかの手段で行うことができる。例えば、約40～60%の相対湿度の大気中水分はゲル化及び低密度(誘電率<2.5)を生じるのに十分な強度の湿潤したゲルフィルムを生成するのに十分なものである。しかしながら、この水分付加方法を用いた場合、室内の湿度を正確に制御することが困難である結果として、フィルムの特性が変動する可能性がある。その代わりに、水分の適用を制御するための装置を用いることができる。

水蒸気は、アルコキシシランのアルコキシ基の連続する加水分解を生じさせ、塩基は加水分解したアルコキシシランの縮合を触媒してそのコーティングがゲル化して最終的にゲルの強度が増加するまで分子量を増加させるのに役立つ。連続して水に晒すことで、アルコキシ基の連続する加水分解が生じてシラノールが形成され、かつ揮発性アルコールが生成されて、それはコーティングフィルムから抜けて行く。次に、このフィルムを、さらに収縮させることなく揮発性に劣る溶

媒を蒸発させることにより、通常の方法で乾燥させる。この工程におけるコーティングの乾燥に高温を用いることができる。そのような温度は、約20℃～約4

50℃好ましくは約50℃～約350℃、より好ましくは約175℃～約320℃の範囲であり得る。結果として、低誘電率のシリコン含有ポリマー組成物が基板上に形成される。このシリコン含有ポリマー組成物は、好ましくは約1.1～約3.5、より好ましくは約1.3～約3.0、最も好ましくは約1.5～約2.5の誘電率を有する。シリカ組成物の気孔サイズは、約1nm～約100nm、より好ましくは約2nm～約30nm、最も好ましくは約3nm～約20nmの範囲である。このシリコン含有組成物の密度は、気孔を含めて、約0.1～約1.9g/cm³、より好ましくは約0.25～約1.6g/cm³、最も好ましくは約0.4～約1.2g/cm³の範囲である。

高塩基（触媒）濃度で水蒸気を制限してコーティングを処理した場合、シリカポリマーはかなりの濃度のアルコキシ基を内部シリカ面上に残したまま重合及びゲル化する。加水分解の後、アルコキシ基は加水分解し、生成物であるアルコールが蒸発する。誘電率（密度）は、溶媒対シリカの容積比、アルコキシ基のサイズ及びシリカポリマーがゲル化した時点でのケイ素原子当たりのアルコキシ基の比によって決定される目標誘電率式に依存する。本発明に従って処理すると、ゲル化点でのOR/Si比は約0.2～約2である。例えば、OR/Si比が1であり、エトキシ基が用いられ、かつ目標誘電率が2.5である場合、かなるの差がある誘電率が観察される。異なるアルコキシ基については、アルコキシ基のモル体積が増加するに従い（n-ブトキシ>エトキシ>メトキシ）、誘電率の差の程度が増加する。ゲル化後と最終硬化前との収縮の程度は、脱アルコキシル化による容積変化の良好な尺度である。

以下の非限定的な例は本発明の説明に役立つ。

実施例1（比較）

この例は前駆体にアミンを添加しないプロセスを説明する。前駆体をシリコンウェハー上に回転堆積させ、一定の相対湿度で様々な時間エージングして乾燥させる。

前駆体を、攪拌しながら、112 ml のテトラエトキシシラン、61 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテル、9.74 ml の脱イオン水（脱イオン）、及び0.4 ml の1 M 硝酸（濃HNO₃、1 Mに希釈）を混合することにより作製した。次に、この混合物を、攪拌を継続しながら1.5時間還流した後、冷却した。次いで、この前駆体の一部を、攪拌しながら、エタノールで50重量%に希釈した。この希釈前駆体の約1.5 ml を回転チャック上で4インチ・シリコンウェハーに堆積させ、2500 rpmで30秒間回転成形した。その後、このウェハーをエージングチャンバ内に入れた。このチャンバでは圧縮空気がバブラを通して21/分の速度でその内部に流れ込み、75%の相対湿度を生じていた。ウェハーをこのチャンバ内に60秒間放置した後、取り出してオープンにおいて170℃で3分間乾燥させ、次いで別のオープンにおいて320℃で乾燥させた。次に、ウェハーを冷却し、偏光解析法を用いてフィルムを測定してその厚み及び屈折率を決定した。屈折率はフィルムの多孔度に相関し得る。1.0の屈折率は100%の多孔度であり、1.46は高密度の多孔度0%のシリカである。フィルムの多孔度、誘電率及び屈折率の間の関係は図1から見積もることができる。3種類の他のフィルムを希釈ゾルを用いて堆積させ、それらを除去及び乾燥に先立って異なる期間相対湿度75%のエージングチャンバー内に放置したことを除いて同じ方法で処理した。エージング時間は2分、3分、及び5分であった。結果を以下の表に示す。

エージング時間（分）	厚み（Å）	屈折率
1	1250	1.414
2	1250	1.424
3	1150	1.404
5	950	1.418

実施例 2

この例は前駆体にアミンを添加するプロセスを説明する。この前駆体をシリコンウェハー上に回転堆積させ、一定の相対湿度で様々な時間エージングして乾燥させる。前駆体は、攪拌しながら、122 ml のテトラエトキシシラン、61 ml

1 のトリエチレングリコールモノメチルエーテル、9.74 ml の脱イオン水、

及び0.4 ml の1 M 硝酸を混合することにより作製した。次いで、この混合物を攪拌を継続しながら1.5 時間還流した後、冷却した。次に、上記前駆体50 ml を取り出し、攪拌しながら4.53 ml のモノエタノールアミンを添加することによりゾルを作製した。このゾルを一晩放置して安定化した。その後、このゾルの一部（約4 ml ）を、攪拌しながら、エタノールで50 重量％に希釈した。次に、この希釈ゾル約1.5 ml を回転チャック上で4 インチ・シリコンウェハーに施し、2500 rpm で30 秒間回転成形した。その後、このウェハーをエージングチャンバ内に入れた。このチャンバでは、その内部に75 % の相対湿度を生じさせるため、圧縮空気がバブラを通して2 l / 分の速度でその内部に流れ込んでいた。ウェハーをこのチャンバ内に60 秒間放置した後、取り出してオープンにおいて170℃で3 分間乾燥させ、次いで別のオープンにおいて320℃で乾燥させた。次に、ウェハーを冷却し、偏光解析法を用いてフィルムを測定してその厚み及び屈折率を決定した。4 種類の他のフィルムを希釈ゾルを用いて堆積させ、それらを除去及び乾燥に先立って異なる期間相対湿度75 % のエージングチャンバー内に放置したことを除いて同じ方法で処理した。エージング時間は2 分、3 分、5 分、及び10 分であった。結果を以下の表に示す。

エージング時間（分）	厚み（Å）	屈折率
1	3200	1.232
2	3700	1.176
3	4150	1.149
5	4850	1.134
10	5600	1.113

実施例 3

この例は前駆体にアミンを添加するプロセスを説明する。この前駆体をシリコンウェハー上に回転堆積させ、一定の相対湿度で様々な時間エージングして、170℃のオープン内で直接乾燥させるか、又はシリル化した後にオープン乾燥する。前駆体は、攪拌しながら、184.5 ml のテトラエトキシシラン、75 ml

1 のトリエチレングリコールモノメチルエーテル、14.8 ml の脱イオン水、及び0.61 ml の1 M 硝酸を混合することにより作製した。次いで、この混合物を攪拌を継続しながら1.5時間還流した後、冷却した。次に、上記前駆体50 ml を取り出し、攪拌しながら5.23 ml のモノエタノールアミン及び2.88 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを添加することによりゾルを作製した。このゾルを一晩放置して安定化した。その後、このゾルの一部（約4 ml）を、攪拌しながら、エタノールで50重量％に希釈した。次に、この希釈ゾル約1.5 ml を回転チャック上で4インチ・シリコンウェハーに施し、2500 rpm で30秒間回転成形した。4種類のフィルムをこのようにして堆積させた。ウェハー1及び2は、75％の相対湿度を得るために圧縮空気がウォーター・パブラを通して21／分の速度でその内部に流れ込むエージング・チャンバ内に入れ、それぞれ3分及び5分エージングした。その後、これらのサンプルを、170℃のオーブンに3分間、次いで320℃のオーブンに3分間入れることにより乾燥させた。ウェハーを周囲温度に冷却した後、最終フィルムの厚み及び屈折率を決定するため、偏光解析法を用いて測定を行った。これらの測定の結果を下記表に示す。フィルム3及び4は、最初の2つと同じ方法（すなわち、それぞれ相対湿度75％で3分及び5分）でエージングした。エージングの後、各々のフィルムを回転チャック上に戻し、15 ml のヘキサメチルジシラザンと混合した15 ml のアセトンを含んでなる溶液30 ml で洗浄した。ウェハーを、フィルムを洗浄しながら250 rpm で15秒間回転させた後、さらに15秒間速度を1000 rpm に上げ、チャック上でフィルムを蒸発乾燥させた。この溶液は使用の少なくとも1時間前に混合したが、使用の8時間より以前に混合したものではなかった。フィルムを洗浄した後、ウェハーを170℃のオーブンに3分間、次いで320℃のオーブンに3分間入れた。その後、ウェハーを取り出し、偏光解析法により厚み及び屈折率について測定した。これらの測定の結果を以下の表に示す。

ウェハー	エージング時間	洗浄	厚み (Å)	屈折率
	(分)	(有／無)		

1	3	無	5 1 0 0	1 . 1 9 1
2	5	無	5 4 5 0	1 . 1 6 6
3	3	有	9 7 0 0	1 . 1 7 6
4	5	有	1 0 3 5 0	1 . 1 3 5

実施例 4

この例は前駆体にアミンを添加するプロセスを説明する。この前駆体をシリコンウェハー上に回転堆積させ、様々の相対湿度で特定の設定時間エージングして、170℃のオープン内で直接乾燥させる。前駆体は、攪拌しながら、122 ml のテトラエトキシシラン、61 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテル、9.74 ml の脱イオン水、及び0.4 ml の1 M 硝酸を混合することにより作製した。次いで、この混合物を攪拌を継続しながら1.5時間還流した後、冷却した。次に、上記前駆体50 ml を取り出し、攪拌しながら3.57 ml のモノエタノールアミンを添加することによりゾルを作製した。このゾルを一晩放置して安定化した。その後、このゾルの一部（約4 ml）を、攪拌しながら、エタノールで50重量%に希釈した。次に、この希釈ゾル約1.5 ml を回転チャック上で4インチ・シリコンウェハーに施し、2500 rpmで30秒間回転成形した。2種類のそのようなフィルムをそのようにして堆積させた。第1のウェハーは、エージングのため、32%の周囲相対湿度で3分間チャック上に放置した。この期間の後、170℃のオープンに3分間、次いで320℃のオープンに3分間入れることによりウェハーを乾燥させた。第2のウェハーは、75%の相対湿度を得るために圧縮空気がウォータ・バブラを通して21/分の速度でその内部に流れ込むエージング・チャンバ内に入れ、そこで3分間エージングした。この期間の後、170℃のオープンに3分間、次いで320℃のオープンに3分間入れることによりウェハーを乾燥させた。各々のウェハーを冷却した後、それらのフィルムを偏光解析法により厚み及び屈折率について測定した。これらの測定の結果を以下の表に示す。

エージング相対湿度	厚み (Å)	屈折率
32%	3750	1.178

7 5 %

4 8 0 0

1 . 1 3 9

実施例 5

この例は前駆体に様々な量のアミンを添加するプロセスを説明する。この前駆体をシリコンウェハー上に回転堆積させ、特定の設定相対湿度で特定の設定時間エージングし、シリル化した後にオープン乾燥する。前駆体は、攪拌しながら、184.5 ml のテトラエトキシシラン、75 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテル、14.8 ml の脱イオン水、及び0.61 ml の1 M 硝酸を混合することにより作製した。次いで、この混合物を攪拌を継続しながら1.5時間還流した後、冷却した。次に、第1のゾルを、上記前駆体50 ml を取り出し、攪拌しながら2.91 ml の2-(2-アミノエトキシ)エタノール及び5.20 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを添加することにより作製した。これにより、2-(2-アミノエトキシ)エタノールが希釈されていないゾルの5体積%を占めるゾルが作製された。このゾルを一晩放置して安定化した。その後、このゾルの一部(約4 ml)を、攪拌しながら、エタノールで50重量%に希釈した。次に、この希釈ゾル約1.5 ml を回転チャック上で4インチ・シリコンウェハーに施し、2500 rpm で30秒間回転成形した。第2のゾルは、上記前駆体50 ml を取り出し、攪拌しながら、5.23 ml の2-(2-アミノエトキシ)エタノール及び2.88 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを添加することにより作製した。これにより、2-(2-アミノエトキシ)エタノールが希釈されていないゾルの11体積%を占めるゾルが作製された。このゾルを一晩放置して安定化した。その後、このゾルの一部(約4 ml)を、攪拌しながら、エタノールで50重量%に希釈した。次に、この希釈ゾル約1.5 ml を回転チャック上で4インチ・シリコンウェハーに施し、2500 rpm で30秒間回転成形した。第3のゾルは、上記前駆体50 ml を取り出し、攪拌しながら、6.39 ml の2-(2-アミノエトキシ)エタノール及び1.72 ml のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを添加することにより作

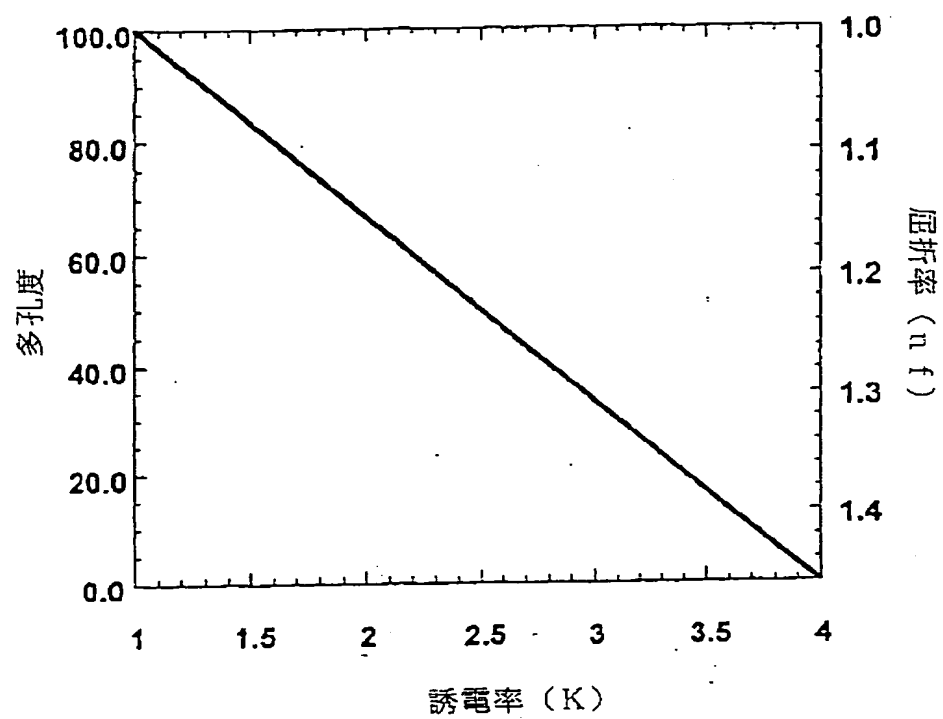
製した。これにより、2-(2-アミノエトキシ)エタノールが希釈されていない

いゾルの 11 体積 % を占めるゾルが作製された。このゾルを一晩放置して安定化した。その後、このゾルの一部 (約 4 ml) を、攪拌しながら、エタノールで 50 重量 % に希釈した。次に、この希釈ゾル約 1.5 ml を回転チャック上で 4 インチ・シリコンウェハーに施し、2500 rpm で 30 秒間回転成形した。次いで、3 種類のウェハー全てを、圧縮空気がウォータ・バブラを通して 21 / 分の速度でその内部に流れ込むエージング・チャンバ内に 20 秒間入れ、その後流れを遮断した。これは、45 % の相対湿度を得るために行い、各々のウェハーをそこで 3 分間エージングした。エージングの後、各々のフィルムを回転チャックに戻し、15 ml のヘキサメチルジシラザンと混合した 15 ml のアセトンを含んだ溶液 30 ml で洗浄した。ウェハーを、フィルムを洗浄しながら 250 rpm で 15 秒回転させた後、さらに 15 秒間速度を 1000 rpm に上げ、フィルムをチャック上で蒸発乾燥させた。この溶液は使用の少なくとも 1 時間前に混合したが、使用の 8 時間より以前に混合したものではなかった。フィルムを洗浄した後、ウェハーを 170 °C のオーブンに 3 分間、次いで 320 °C のオーブンに 3 分間入れた。その後、ウェハーを取り出し、偏光解析法により厚み及び屈折率について測定した。これらの測定の結果を以下の表に示す。

2 - (2 - アミノエトキシ) エタノールの体積パーセント	厚み (Å)	屈折率
5 %	4750	1.280
9 %	6300	1.250
11 %	6550	1.234

これらの例から、堆積したフィルムを大気中水分のような水分に晒す堆積後工程によって低誘電率ナノポーラスシリカフィルムが製造可能であることを理解することができる。本発明は、堆積の直後に、又は気相において堆積後に触媒を添加する問題を回避するが、依然として良好な貯蔵期間を保持する。

【 図 1 】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月21日（1999. 10. 21）

【補正内容】

請求の範囲

1. 基板上にナノポーラス誘電体コーティングを形成するための方法であって

(a) 少なくとも1種類のアルコキシシランを、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、及び任意成分である水と配合して、約2～約5のpHを有する混合物を形成し、そして該アルコキシシランの部分加水分解と部分縮合を起こさせる工程；

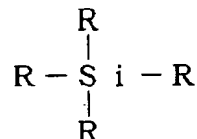
(b) 工程(a)の結果物に十分な量の塩基を添加して、該混合物のpHを約8以上に上昇させる工程；

(c) 工程(b)から得られるpHが上昇した混合物を、該比較的高い揮発性の溶媒組成物の少なくとも一部を蒸発させながら、基板上に堆積させる工程；

(d) 工程(c)の結果物を水蒸気に晒す工程；及び

(e) 該比較的低い揮発性の溶媒組成物を蒸発させる工程
を含んでなる方法。

2. アルコキシシランが、式：



(式中、少なくとも2つのR基は独立にC₁～C₄アルコキシ基であり、そして残りが存在する場合は、それらは、水素、アルキル、フェニル、ハロゲン、置換フェニルからなる群より独立に選択される。)を有する、請求項1の方法。

3. 半導体装置であって、

(a) 少なくとも1種類のアルコキシシランを、比較的高い揮発性の溶媒組成物、比較的低い揮発性の溶媒組成物、及び任意成分である水と配合して、約2～約5のpHを有する混合物を形成し、そして該アルコキシシランの部分加水分解

と部分縮合を起こさせる工程；

(b) 工程 (a) の結果物に十分な量の塩基を添加して、該混合物の pH を約

8 以上に上昇させる工程；

(c) 工程 (b) から得られる pH が上昇した混合物を、該比較的高い揮発性の溶媒組成物の少なくとも一部を蒸発させながら、基板上に堆積させる工程；

(d) 工程 (c) の結果物を水蒸気に晒す工程；及び

(e) 該比較的低い揮発性の溶媒組成物を蒸発させる工程
を含んでなる方法によって製造される半導体装置。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C01B33/158 B01J13/00 H01L21/316		Int. Application No. PCT/US 98/06491
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01B B01J H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JO M ET AL: "Evaluation of SiO ₂ aerogel thin film with ultra low dielectric constant as an intermetal dielectric" MICROELECTRONIC ENGINEERING, vol. 33, no. 1, January 1997, page 343-348 XP004054530 see the whole document	1-4, 8, 20, 22, 23
A	WO 92 03378 A (US ENERGY) 5 March 1992 see claims 1-9	1-5, 8
A	US 5 409 683 A (TILLOTSON THOMAS M ET AL) 25 April 1995 see claims 1-11	1-5, 8
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Δ" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 July 1998		Date of mailing of the international search report 13/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc rd, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 98/06491

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	<p>JO M -H ET AL: "Application of SiO₂ aerogel film with low dielectric constant to intermetal dielectrics"</p> <p>THIN SOLID FILMS, vol. 308-309, no. 1-4, 31 October 1997, page 490-494 XP004110323 see the whole document</p> <p>-----</p>	<p>1-4,8. 20,22,23</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Info on Application No

PCT/US 98/06491

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9203378 A	05-03-1992	DE 69128073 D	04-12-1997
		DE 69128073 T	26-02-1998
		EP 0497966 A	12-08-1992
		US 5409683 A	25-04-1995
		US 5242647 A	07-09-1993
		US 5275796 A	04-01-1994
US 5409683 A	25-04-1995	US 5275796 A	04-01-1994
		DE 69128073 D	04-12-1997
		DE 69128073 T	26-02-1998
		EP 0497966 A	12-08-1992
		WO 9203378 A	05-03-1992
		US 5242647 A	07-09-1993

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 ラモス, テレサ

アメリカ合衆国ニューメキシコ州87109,
アルバカーキ, ノース・イースト, エル
モロ 7517

(72) 発明者 ロデリック, ケヴィン・エイチ

アメリカ合衆国ニューメキシコ州87109,
アルバカーキ, ノース・イースト, ラファ
イエット 3808

(72) 発明者 ドラッジ, ジェームズ・エス

アメリカ合衆国カリフォルニア州94555,
フレモント, シール・ロック・テラス
34906

(72) 発明者 ブランガート, リサ・ベス

アメリカ合衆国ニューメキシコ州87108,
アルバカーキ, ノース・イースト, リッジ
レイー 4009

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.